

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02821311.4

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1321160C

[22] 申请日 2002.9.27 [21] 申请号 02821311.4

[30] 优先权

[32] 2001.10.27 [33] DE [31] 10153196.6

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010864 2002.9.27

[87] 国际公布 WO2003/037993 德 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.26

[73] 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 G·普法夫 S·安迪斯

M·尤里格 M·福里兹

R·沃格特 K·尼塔

[56] 参考文献

CN-1071673A 1993.5.5

CN-1258700A 2000.7.5

WO-0140383A1 2001.6.7

CN-1273258A 2000.11.15

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

带有金属光泽的颜料

[57] 摘要

一种具有金属光泽的颜料，包括厚度大于 250nm 且小于 1 μ m 的由氧化铝制备的晶片状基质，所述基质被金属层完全包覆。

1. 具有金属光泽的颜料, 包括厚度为 300-500nm 的片状氧化铝基质, 所述基质被金属层完全包覆。
2. 权利要求 1 的颜料, 其中所述基质由含有二氧化钛的氧化铝单晶组成。
3. 权利要求 2 的颜料, 其中二氧化钛的比例为 0.1-4 wt%。
4. 权利要求 1-3 任一项的颜料, 其含有平均粒径为 5-60 μ m、并且平均粒径与平均颗粒厚度的比大于 20 的基质。
5. 权利要求 1-3 任一项的颜料, 其中所述金属层由铝、钛、铬、镍、银、锌、钼、钽、钨、钼、铜、金、铂或其合金组成。
6. 权利要求 1-3 任一项的颜料, 其中所述金属层的厚度为 15-100 nm。
7. 权利要求 1 所述颜料的制备方法, 所述方法通过在金属化合物的存在下、在含溶剂的介质中悬浮基质, 然后加入还原剂, 在基质上沉积金属层而进行。
8. 权利要求 7 的制备方法, 其中所述溶剂是水。
9. 权利要求 1 所述颜料的制备方法, 该方法通过在流化床中用金属涂覆流化基质而进行, 其中所述金属通过相应的挥发性金属化合物气相分解而得到。
10. 权利要求 1 所述颜料的制备方法, 该方法通过溅射或热汽相沉积而在高真空下在基质上沉积相应金属而进行, 所述基质在涂覆操作过程中保持均匀运动。
11. 权利要求 1-6 任一项的颜料的用途, 用于表面涂料、印刷油墨、塑料、化妆品制剂、陶瓷材料、玻璃、纸、激光标记、防伪用途以及颜料制剂。
12. 权利要求 11 的用途, 其中所述表面涂料为油漆。
13. 包含权利要求 1-6 任一项的颜料的表面涂料、印刷油墨、塑料、化妆品制剂、陶瓷材料、玻璃、纸、颜料制剂和用于防伪用途的

材料。

14. 权利要求 13 的用途，其中所述表面涂料为油漆。

带有金属光泽的颜料

本发明涉及一种由片状氧化铝基质和完全包覆所述基质的金属层组成的效果颜料。本发明进一步涉及制备所述颜料的方法及其用途。

金属效果颜料用于在涂料中产生金属效果已经有好多年。传统的金属效果颜料由片状金属颗粒组成，其光学效果基于金属颗粒上入射光的直接反射，这些金属颗粒理想地具有扁平的形状并且在其各自的应用介质中平行排列。

金属效果颜料的主要应用领域为汽车和印刷工业。另外，它们在着色塑料和油漆、皮革涂层、化妆品和陶瓷工业中也有应用。在汽车油漆领域，它们主要用于产生金属效果，此时它们通常与其它颜料如珠光颜料、二氧化钛、碳黑或有机颜料一起在油漆中应用。

为了能够相互比较在油漆、印刷油墨和塑料中金属或金属效果的质量，已经定义了某些质量特性。这些质量特性是亮度(闪光效果和金属光泽)、亮度和随角异色(随观测角变化其亮度变化)、影像清晰度、在彩色金属涂料中的色彩饱和度和遮盖力。金属效果主要受以下因素影响：颜料的颗粒形状和形状因子(平均粒径与平均颗粒厚度的比)以及其表面光滑度、颗粒粒度、颗粒粒度分布以及平行于油漆或塑料等表面的颜料取向。

光学印象由反射光与散射光的比确定。虽然对于具有均匀形状的相对较大的颜料颗粒会很明显产生相对较强的反射、较高金属亮度、改进的亮度和强的随角异色，但散射组分在具有不规则颗粒结构的细小颜料中含量非常高，其产生改进的影像清晰度和好的遮盖力。

但现在需要同时具有高的亮度和好的遮盖力和影像清晰度的金属颜料。这一点不能利用目前可获得的金属颜料达到，这是因为在每一种情况下，根据颗粒的粒度分布，观察到相矛盾的效果。

因此，传统应用的由铝粉开始通过机械处理制备的铝颜料不能满

足这些需求。根据原料和研磨方法，得到了具有高的散射组分的非均匀铝片或非圆铝片。圆片(所谓的银币)具有相对较光滑的表面，并且由于其具有低的散射组分，它们可以用来得到改进的金属光泽和闪光效果。但由于其具有相对较大的粒径，不能达到好的遮盖力。银币可以按商品名 **Stapa® Metallux 2000** 由 **Eckart** 得到。

尽管已经开发了通过 **PVD**(物理汽相沉积)方法制备特定薄铝片的方法。这些方法在 **US 3,949,139** 和 **US 4,321,087** 中有详细描述。但常规铝颜料具有大于 **100 nm** 的片厚度，而 **PVD** 颜料，例如来自 **Eckart** 的 **Metallure®** 级，具有明显小于 **100 nm** 的厚度。与常规铝颜料相比，**PVD** 铝颜料能够提高所达到的遮盖力和类金属箔效果。

但为了达到可再现的效果，它们的应用需要非常特别的应用技术秘诀。另外，在颜料的应用过程中会发生问题。因此，由于其具有较低的机械稳定性，在加入到应用系统如油漆或塑料的过程中，它们仅能承受低的剪切力。另外，由于制备所决定的较大的反应性表面，它们在水基施涂系统中的应用是有问题的。此外，对于某些应用如粉末涂覆来说，它们可能根本不适合。

已经不乏尝试通过常规意义上的非金属颜料的颜料来实现金属效果，例如应用传统的由透明基质和沉积于其上的金属氧化物层组成的干涉颜料，或应用在金属芯上具有一个或多个金属和/或金属氧化物层的干涉颜料。应用前者通常能产生较好的金属光泽。但由于基质和位于其上的所有层都是高度透明的，因此它们仅具有低的遮盖力。由金属芯和一个或多个金属和/或金属氧化物层组成的颜料通常具有好的遮盖力和生动的随角异色。但制备这类颜料的方法是非常复杂和昂贵的。

EP 0 763 573 公开了一种珠光颜料，其由含有二氧化钛组分的氧化铝基质和位于其上的金属氧化物层组成。这种颜料是透明的并且具有强的珠光色。这种颜料以商品名 **Xirallic®** 由 **Merck KGaA** 市场化。

EP 1 013 724 公开了 **Xirallic®** 类颜料，该颜料也可以任选用金属而不是金属氧化物进行涂覆，其在某些应用领域中有利地与特定的效

果颜料包括金属颜料组合应用。据说这种颜料组合会产生显著的深色光泽、闪光效果和强的色彩随角异色，但其取决于混合物的组成。只有在这种混合物中加入不透明的颜料，才能够达到好的遮盖力。

迄今为止还没有公开一种同时具有包括闪光效果的强光泽金属光学印象并可以达到好的遮盖力的颜料。

因此本发明的目的是提供一种具有金属光泽的、能够在所有应用系统如油漆、塑料和印刷产品中顺利应用的颜料，并且在不另外加入颜料的情况下为后者提供不透明的、闪光的金属外表。

按照本发明，这一目的利用具有金属光泽的颜料来实现，所述颜料包含一种片状氧化铝基质，其中所述基质具有大于 250 nm 且小于 1 μm 的厚度并且由金属层完全包覆。

另外，这一目的进一步通过制备所述颜料的方法来实现，所述方法通过在金属化合物的存在下，在含水和/或含溶剂的介质中悬浮基质，然后加入还原剂，并在基质上沉积金属层而进行。

这一目的进一步通过通过制备所述颜料的方法来实现，所述方法通过在流化床中用金属涂覆流化基质而制备这种颜料，其中所述金属通过相应的挥发性金属化合物气相分解得到。

最后，这一目的进一步通过制备所述颜料的方法来实现，所述方法通过溅射或热汽相沉积而在高真空下在基质上沉积相应金属，所述基质在涂覆操作的过程中保持均匀运动。

本发明另外涉及本发明的颜料在如下方面的用途：油漆、表面涂料、印刷油墨、塑料、化妆品制剂、陶瓷材料、玻璃、纸、塑料的激光标记、防伪用途以及干制剂和颜料制剂。

本发明的颜料所采用的基质是氧化铝片，该氧化铝完全由氧化铝组成或者可以另外包括很小比例的其它材料如二氧化钛。这些铝片通过特定方法而生产，并因而具有特别光滑的表面。它们具有大于 250 nm 且小于 1 μm 的厚度，但优选在 300 nm 至 500 nm 之间。通过在制备过程中改变反应条件可以调节这种颗粒的厚度。如果颗粒厚度小于 250 nm，将不能达到理想的颜料闪光效果，这是因为在应用介质中颗

粒不能作为单独的颗粒而被观察到。但如果颗粒的厚度超过 $1\ \mu\text{m}$ ，在应用介质中将不能确保高反射的表面，这是因为存在有颜料采取不利排列并因而使表面粗糙的危险。

例如，可以应用 JP-B-03-72527 中描述的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化铝片，其具有 500nm 至 $3\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。

同样可以采用 JP-A-04-39362 中描述的细小 Al_2O_3 颗粒，其中在六面体金钢砂晶格中的面优选垂直于 c 轴生长，结果形成片状结构。

优选 Al_2O_3 基质，其结构和制备在 EP 0 763 573 中有述。它们含有 0.1 至 4 wt% 的二氧化钛，并优选具有 $5\text{-}60\ \mu\text{m}$ 的平均粒径、低于 $1\ \mu\text{m}$ 的厚度以及大于 20 的形状因子。它们通过如下方法制备：在水溶性钛盐的存在下，并且在包含碱金属磺酸盐和磷酸或磷酸盐的水溶液的存在下，通过汽相沉积而从水溶性铝盐的水溶液中沉积相应的单晶，并且随后在高温下干燥。

但特别优选的为在 Eur. Coat. J., 04/99, pp. 90-96 中描述的基质。通过晶体生长方法由盐熔融物合成这种类型的 Al_2O_3 基质颗粒，其亦被称为氧化铝片。为了这一目的，掺杂有二氧化钛和磷酸盐的水合氧化铝在含水悬浮液中与硫酸钠混合，然后干燥，从而得到均匀的粉末。这种粉末在坩锅中被加热至 1200°C 。晶体生长机理导致形成单晶形式的氧化铝片。冷却后，脱除可溶性组分，并通过过滤分离 Al_2O_3 片。按这种方式形成的片状颗粒具有超乎寻常的光滑表面，并且具有非常规则的晶体形状。它们不会形成孪晶或结块，并且能够分散得非常好。

基质颗粒的平均粒径本身并不关键。该平均粒径通常为 $1\text{-}250\ \mu\text{m}$ ，优选为 $2\text{-}200\ \mu\text{m}$ ，具体为 $5\text{-}60\ \mu\text{m}$ 。

基质颗粒的形状因子大于 20，优选为 50 至 200 之间。

对于包覆基质的金属层来说，合适的金属为那些具有特别强的反射能力的金属。优选为铝、钛、铬、镍、银、锌、钼、钽、钨、钼、铜、金、铂及其合金，例如 Hastelloy。特别优选的为铝和银。

金属层的厚度为 $15\text{-}100\ \text{nm}$ 。优选为 $20\text{-}50\ \text{nm}$ 。

通过在基质颗粒的悬浮液中还原无机或有机金属化合物可以通过

已知的湿化学法涂覆金属层。但也可以通过 CVD(化学汽相沉积)方法,例如金属羰基化物的气相分解,或通过 PVD 方法,例如通过金属的溅射或汽相沉积而沉积。

在金属层湿化学沉积的情况下,在金属化合物的存在下基质在含水和/或含溶剂的介质中悬浮,并且在加入还原剂后,金属在基质上沉积。金属化合物可以是无机化合物,例如硝酸银,也可以为有机金属化合物,例如乙酰丙酮合镍。所应用的溶剂由有机金属化合物的溶解度确定。

US 3,536,520 中描述的方法在水相中应用氯化镍,并且基质(云母)用氯化锡和氯化钨进行预处理。所应用的还原剂为次磷酸盐。

在 EP 0 353 544 中,湿化学金属沉积的还原剂为还原性化合物,例如醛(甲醛、乙醛或苯甲醛)、酮(丙酮)、羧酸及其盐(酒石酸或抗坏血酸)、还原酮(异抗坏血酸、丙糖还原酮或还原酸)和还原性糖(葡萄糖)。但也可以应用还原性醇(烯丙醇)、多元醇和多酚、亚硫酸盐、氢亚硫酸盐、连二亚硫酸盐、次磷酸盐、胼、硼氮化合物、金属氢化物和铝和硼的复合氢化物。

金属层的沉积可以借助于 CVD 方法进一步实施。这类方法是已知的。为此目的优选采用流化床反应器。EP 0 741 170 描述了在惰性气体物流下应用烃还原烷基铝化合物而沉积铝层。另外,通过在可加热的流化床反应器中使相应的金属羰基化物进行气相分解可以进一步沉积金属层,正如 EP 045 851 中所述。有关这种方法的进一步细节在 WO 93/12182 中给出。

可以在本发明中用于向基质上涂覆金属层的另一种薄金属层沉积法是一种已知的在高真空下进行金属汽相沉积的方法。这种方法在 *Vakuum-Beschichtung [Vacuum Coating]*, Volumes 1-5; Editors Frey, Kienel and Löbl, VDI-Verlag, 1995 中有详细描述。

对于制备本发明的光泽颜料来说,对于匹配高真空的汽相沉积方法来说必需粉末状基质。针对这一目的,为了确保均匀涂覆所有颗粒表面,在汽相沉积过程中必须保持基质在真空反应器中均匀运动。

例如通过应用旋转容器或应用振动设备可以实现这一点。

在溅射方法中，在载体和涂覆材料之间点燃气体放电(等离子体)，其中所述涂覆材料为板(靶)的形式。用来自等离子体的高能量离子如氩离子轰击涂覆材料因而使之脱除或雾化。雾化涂覆材料的原子或分子沉积在载体上并形成所希望的薄层。

对于溅射方法，金属或合金是特别合适的。它们可以按相对高的速率而被雾化，特别是在所谓的 DC 磁电管过程中。

对于向基质颗粒上涂覆金属层来说，后者在本发明中是特别优选的。

溅射方法在 *Vakuum-Beschichtung [Vacuum Coating], Volumes 1-5; Editors Frey, Kienel and Löbl, VDI-Verlag, 1995* 中有述。

如果希望具有彩色金属效果的颜料，可以向金属层上进一步涂覆彩色或无色金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物和/或金属层。这些层是透明的或半透明的，并且允许至少 10% 的入射光通过。

在这种情况下优选的是交替涂覆高折射率层和低折射率层，或者涂覆在层厚内具有折射率梯度的层。在这种情况下产生的干涉现象另外会导致强的色彩和/或强的随角异色，能够使颜料在许多应用领域有利地应用。

对于户外应用，特别是车辆油漆方面的应用来说，本发明的颜料可以提供附加的气候稳定性保护层，即所谓的后涂层，其同时实现对粘合剂系统的最优调整。这类后涂层例如在 EP 0 268 918 和 EP 0 632 109 中有述。

本发明的颜料首次仅用单一颜料而同时得到强的金属光泽和好的遮盖力，用其涂覆、印刷或着色的产品也表现出强的闪光特性，这是非常理想的，特别是对汽车油漆来说。还不能精确知道这种亦可以被称为“金属晶体效果”的效果的基础。但假定的是所采用的基质特别光滑的表面和规则的晶体形状能够增加入射光的反射，并且在随后的金属涂料中仍然保持这种光滑的表面和规则的晶体形状，这就是为什么与已知的现有技术相比，相对较小的颜料面积足以达到高的金属光泽

和高的亮度值以及好的亮度随角变异。但所述颜料足够大从而至少在某些情况下可以作为单独颗粒而在视觉上被观察到，这将导致明亮闪光的光学印象。

但整个颜料相比较小的直径和颗粒的设定厚度导致存在有充分的漫散射边缘，这导致高的散射光含量并因此导致不透明的涂层。

除了所描述的光学效果外，本发明的颜料还表现出许多其它的优点。例如通过稳定非金属基质，它们的机械稳定性得到了很大改善，特别是与现有技术通过 PVD 方法制备的颜料相比。例如，从其较低的柔软性来看，这一点是很明显的，其稳定保证了光滑表面，同时不使该表面变脆。机械稳定性确保在各种应用系统中不发生颜料破坏，即使通过搅拌、研磨等而机械装载颗粒时也是这样。因为它们仅具有低的沉降倾向，所以它们也可以毫无问题地在已知的泵管线系统中应用。令人惊奇的是，虽然本发明的颜料具有相对中等的层厚度，但它们也可以很容易地在应用系统中取向。

另外，所描述的本发明的颜料的制备方法是简单的，并且相对而言实施起来并不昂贵。

本发明的颜料与多种色系都是兼容的，优选在表面涂料、油漆和印刷油墨领域。同样它们可以应用于纸和塑料的激光标记、陶瓷材料以及农业部门的各种应用。但由于它们的特殊效果，它们特别适合于汽车领域、印刷工业和装饰性化妆品中。同样，它们可以用于制备具体在印刷油墨和表面涂料中应用的颜料制剂和干制剂。进一步优选的应用领域是各种用途的防伪领域，例如钞票、信用卡、鉴证、税印等。

虽然本发明的颜料本身具有较好的特性，但它们当然也可以与许多可商购的颜料混合应用，这些颜料例如有机或无机染料、常规的透明、彩色、黑色或白色颜料如金属氧化物涂覆的云母颜料、全息颜料、LCP(液晶聚合物)或常规的金属颜料。另外，它们可以按任何比例与商购颜料及填料和/或粘合剂混合。

上面提到的所有申请、专利和出版物的全部公开内容均作为参考引入本申请中。

下列实施例用来解释本发明，而不是限制本发明。

实施例

实施例 1

为了用银涂覆氧化铝片，制备下列浓缩的反应溶液：

活化浓缩物：

11g 氯化锡(II)溶解于 9 g 浓盐酸中并用脱矿物水使之达到 100 g。

还原浓缩物：

5g D-葡萄糖和 5g D-果糖溶解于 100 ml 脱矿物水中。

银溶液：

4 g 氢氧化钾片溶解于 10 ml 脱矿物水中，并且慢慢加入 16 ml 浓氨水。4 g 硝酸银溶解于 1 l 脱矿物水中。然后在搅拌条件下向初始的 90%银溶液中逐滴加入氢氧化钾溶液/氨溶液。当初始出现的棕色沉淀物重新溶解后，再加入剩余的银溶液。

然后向清彻的无色溶液中加入 2 ml 碘酊(5g 碘溶于 95 g 乙醇中)。

活化：

在 50 ml 活化溶液中悬浮 2g 层厚为 350 至 400 nm 的氧化铝片，并在室温下处理 10 分钟。活化溶液在 1 l 脱矿物水中包含 0.1 ml 活化浓缩物。然后对所述材料进行吸滤并用脱矿物水洗涤。

涂覆：

对于涂覆来说，在 100 ml 脱矿物水中悬浮活化的铝片，并加入 10 ml 还原浓缩物。在搅拌条件下向银溶液中加入该悬浮液，并将混合物在室温下搅拌 30 分钟。

然后过滤所述材料、用脱矿物水和乙醇洗涤，并在 110℃下干燥 12 小时。

按这种方式制备的颜料除了吸引人的银光泽和遮盖力外，还具有显著的晶体效果。

实施例 2

通过汽相沉积而涂覆金属层

在带有磁电管阴极的高度真空汽相沉积装置中向基质元件中加入

200 g 层厚为 300 至 350 nm 的氧化铝片。当涂覆室已经用泵抽为 10^{-5} torr 后，使氩流入至压力为 10^{-3} torr。首先在屏蔽覆盖粉末的条件下，用离子轰击 10 分钟以清洗铝表面的靶位。随后在粉末连续运动并且取出屏蔽的条件下，在工作压力为 10^{-3} torr 下用铝进行涂覆约 150 分钟的时间间隔，该涂覆间隔根据所希望的层厚设定。按这种方式制备的颜料除了高的反射率和高遮盖力外，还具有显著的晶体效果。